

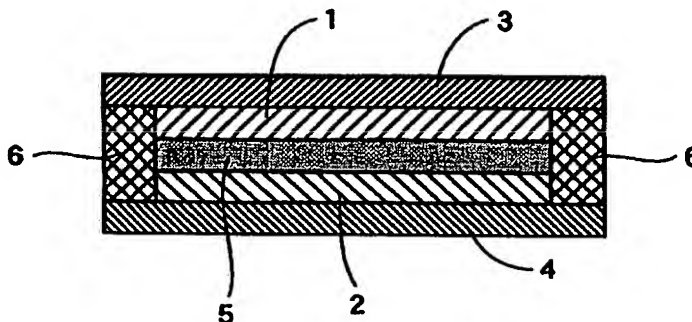
PCT

世界知的所有権機関  
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願



<b>(51) 国際特許分類6</b> <b>H01M 10/40, 4/58, H02M 4/42, H01M 4/02</b>	<b>A1</b>	<b>(11) 国際公開番号</b> <b>WO98/40923</b>  <b>(43) 国際公開日</b> 1998年9月17日(17.09.98)
<b>(21) 国際出願番号</b> PCT/JP98/00923 <b>(22) 国際出願日</b> 1998年3月5日(05.03.98) <b>(30) 優先権データ</b> 特願平9/54451                      1997年3月10日(10.03.97)      JP 特願平9/323084                    1997年11月25日(25.11.97)      JP <b>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)</b> 三洋電機株式会社(SANYO ELECTRIC CO., LTD.)(JP/JP) 〒570-8677 大阪府守口市京阪本通二丁目5番5号 Osaka, (JP) <b>(72) 発明者; および</b> <b>(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ)</b> 喜田佳典(KIDA, Yoshinori)(JP/JP) 大下竜司(OHSHITA, Ryuji)(JP/JP) 神野丸男(KAMINO, Maruo)(JP/JP) 吉村精司(YOSHIMURA, Seiji)(JP/JP) 能間俊之(NOHMA, Toshiyuki)(JP/JP) 西尾晃治(NISHIO, Koji)(JP/JP) 〒570-8677 大阪府守口市京阪本通二丁目5番5号 三洋電機株式会社内 Osaka, (JP)	<b>(74) 代理人</b> 弁理士 松川克明(MATSUKAWA, Katsuaki) 〒550-0005 大阪府大阪市西区西本町1丁目5番7号 本町新興産ビル Osaka, (JP)  <b>(81) 指定国</b> CA, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  添付公開書類 国際調査報告書 補正書・説明書	
<b>(54)Title: NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY AND CHARGING METHOD THEREFOR</b>  <b>(54)発明の名称</b> 非水電解質電池及びその充電方法  <b>(57) Abstract</b> A nonaqueous electrolyte battery using titanium oxide or lithium titanate as a negative electrode material of a negative electrode, wherein a polymer electrolyte is provided between the negative electrode and a positive electrode. By thus using titanium oxide or lithium titanate as the negative electrode material of the negative electrode and providing the polymer electrolyte between the negative electrode and the positive electrode, the polymer electrolyte is less likely reduced and decomposed by a catalytic action of titanium oxide or lithium titanate, and lowering of charge and discharge efficiency as in the case where a nonaqueous electrolyte solution is used is restrained. Thus, a nonaqueous electrolyte battery having high charge and discharge efficiency is provided.		



(57) 要約

負極における負極材料として、酸化チタン又はチタン酸リチウムを用いた非水電解質電池において、上記の負極と正極との間にポリマー電解質を設ける。このように、負極における負極材料に酸化チタンやチタン酸リチウムを用い、この負極と正極との間にポリマー電解質を設けると、ポリマー電解質が酸化チタンやチタン酸リチウムの触媒作用により還元されて分解するということが少なく、非水電解液を用いた場合のように充放電効率が低下するというのが抑制され、充放電効率の高い非水電解質電池が得られる。

P C Tに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたP C T加盟国を同定するために使用されるコード (参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SN	セネガル
AM	アルメニア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
AT	オーストリア	GB	イギリス	LV	ラトヴィア	TD	チャド
AU	オーストラリア	GE	グルジア	MC	モナコ	TG	トーゴ
AZ	アゼルバイジャン	GH	ガーナ	MD	モルドバ	TJ	タジキスタン
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BB	バルバドス	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR	トルコ
BE	ベルギー	GW	ギニア・ビサウ	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
BG	ブルキナ・ファソ	GR	ギリシャ	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
BJ	ブルガリア	HU	ハンガリー	MR	モロッコ	UG	ウガンダ
BR	ブラジル	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
BY	ベラルーシ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CA	カナダ	IS	アイスランド	NE	ニジェール	VN	ベトナム
CC	中央アフリカ共和国	IT	イタリア	NL	オランダ	YU	ユーゴスラヴィア
CF	中央アフリカ共和国	JP	日本	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CG	コンゴ共和国	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
CH	スイス	KG	キルギス	PL	ポーランド		
CI	コートジボワール	KR	韓国	PT	ポルトガル		
CM	カメルーン	PR	北朝鮮	RO	ルーマニア		
CN	中国	RU	ロシア	SE	スウェーデン		
CU	キューバ	KZ	カザフスタン	SG	シンガポール		
CY	キプロス	LC	セント・ルシア	SI	スロベニア		
CZ	チェコ	LI	リヒテンシュタイン	SK	スロバキア		
DE	ドイツ	LK	スリランカ	SL	シエラ・レオネ		
DK	デンマーク	LR	リベリア				
EE	エストニア	LS	レソト				

## 明 細 書

## 非水電解質電池及びその充電方法

## 5 技術分野

この発明は、正極と負極と非水電解質とを備えた非水電解質電池に係り、負極における負極材料に、酸化チタンやチタン酸リチウムを用いた場合において、非水電解質が分解して充電電流の一部が使用されるということがなく、高い充放電効率が得られる非水電解質電池及びその充電方法に関するものである。

10

## 背景技術

近年、高出力、高エネルギー密度の新型電池の1つとして、非水電解液等の非水電解質を用い、リチウム等の酸化還元を利用した高起電力の非水電解質電池が利用されるようになった。

15 ここで、このような非水電解質電池においては、その負極における負極材料として、一般に金属リチウムや、Li-Al合金等のリチウム合金や、リチウムの吸蔵、放出が可能な炭素材料等が使用されていた。

そして、この負極における負極材料にリチウム金属を用いた場合、充放電を行なうと負極表面にデンドライトが発生するという問題があった。

20 また、負極における負極材料にLi-Al合金等のリチウム合金を使用した場合、デンドライトの発生はなくなるが、柔軟性が悪く、正極と負極とをセパレータを介して巻き取るようにした円筒型の電池を作製することが困難になる。

また、このリチウム合金を粉末状態にして使用する場合には、リチウム合金の反応性が高くて取り扱いが困難になるという問題がある。さらに、このよう  
25 リチウム合金を負極に使用して充放電を行なうと、充放電によりこのリチウム合金が膨張、収縮して、リチウム合金の内部に応力が発生し、このような充放電を繰り返して行なうと、リチウム合金が崩壊して容量の低下が生じるという問題もあ

った。

一方、負極における負極材料に炭素材料を使用した場合、充放電による膨張や収縮は上記のリチウム合金の場合に比べて少なくなるが、リチウム合金等を用いた場合に比べて容量が低下し、初期充放電効率が低くなる等の問題があった。

- 5      また、近年においては、特開平 6-275263 号公報に示されるように、上記のような非水電解質電池において、その負極における負極材料に酸化チタンやチタン酸リチウムを使用すると共に、非水電解質として非水溶媒にリチウム塩を溶解させた非水電解液を用いたものが提案された。

- 10      しかし、このように負極に酸化チタンやチタン酸リチウムを使用すると共に、リチウム塩を非水溶媒に溶解させた非水電解液を使用した場合、負極における酸化チタンやチタン酸リチウムの触媒作用によって、非水電解液が還元されて分解し、充電電流の一部がこの非水電解液の分解に使用されて、充放電効率が低くなるという問題があった。

- 15      この発明は、正極と負極と非水電解質とを備えた非水電解質電池において、その負極における負極材料に、酸化チタンやチタン酸リチウムを用いた場合における上記のような問題を解決することを課題とするものであり、負極に使用した酸化チタンやチタン酸リチウムの触媒作用によって非水電解質が分解するのを抑制し、充放電効率の高い非水電解質電池が得られるようにすることを課題とするものである。

20

#### 発明の開示

この発明における非水電解質電池においては、負極における負極材料として、酸化チタン又はチタン酸リチウムを用いた非水電解質電池において、上記の負極と正極との間にポリマー電解質を設けるようにした。

- 25      そして、この発明における非水電解質電池のように、負極における負極材料に酸化チタンやチタン酸リチウムを用いた場合において、この負極と正極との間にポリマー電解質を設けると、このポリマー電解質が、従来の非水電解液のように

酸化チタンやチタン酸リチウムの触媒作用により還元されて分解するということが少なく、従来のように非水電解液の分解に充電電流の一部が使用されて充放電効率が低下するのが抑制され、充放電効率の高い非水電解質電池が得られるようになる。

5      ここで、上記の負極における負極材料に使用する酸化チタンやチタン酸リチウムとしては、公知のものを使用することができ、例えば、ルチル型やアナターゼ型の酸化チタンや、スピネル型のチタン酸リチウム等を使用することができ、特に、層状構造を持ちリチウムイオンの出入りが容易で充放電効率の高いスピネル型のチタン酸リチウムを用いることが好ましい。

10      また、この発明における非水電解質電池において、その正極に使用する正極材料としては、リチウムイオンの吸蔵、放出が可能な公知の正極材料を使用することができ、例えば、マンガン、コバルト、ニッケル、鉄、バナジウム、ニオブの少なくとも1種を含むリチウム-遷移金属複合酸化物等を使用することができ、特に、負極に使用した酸化チタンやチタン酸リチウムに対してイオンが析出しに  
15      くいリチウム含有マンガン酸化物を用いることが好ましい。

そして、正極材料にリチウム含有マンガン酸化物を使用するにあたり、電池の製造が容易に行なえる点からは、 $\text{LiMnO}_2$  を用いることが好ましく、また電池容量を高める点からは、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  を含有する二酸化マンガンを用いることが好ましい。なお、上記の $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  を含有する二酸化マンガンは、水酸化リチウム、硝酸リチウム、リン酸リチウム、炭酸リチウム、酢酸リチウム等の  
20      リチウム塩と二酸化マンガンとの混合物を $300 \sim 430^\circ\text{C}$ の範囲の温度で熱処理して得ることができる。ここで、熱処理する温度を $300 \sim 430^\circ\text{C}$ の範囲にしたのは、 $300^\circ\text{C}$ より低い温度では $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  がうまく生成されない一方、 $430^\circ\text{C}$ より高い温度では、二酸化マンガンが分解するためである。

25      また、この発明における非水電解質電池において、正極と負極との間に設けるポリマー電解質としても、従来より一般に使用されているものを用いることができ、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリエチレ

ングリコールジアクリレート架橋体、ポリプロピレングリコールジアクリレート架橋体、ポリエチレングリコールメチルエーテルアクリレート架橋体、ポリプロピレングリコールメチルエーテルアクリレート架橋体等を用いることができる。

また、このポリマー電解質に加える溶質としても、従来より一般に使用されている溶質を用いることができ、例えば、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、ヘキサフルオロリン酸リチウム  $\text{LiPF}_6$ 、過塩素酸リチウム  $\text{LiClO}_4$ 、テトラフルオロホウ酸リチウム  $\text{LiBF}_4$ 、トリフルオロメタンスルホン酸イミドリチウム  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  等のリチウム化合物を用いることができる。

また、ポリマー電解質に上記のような溶質を加えるにあたり、この溶質を溶媒に溶解させた状態で加えることもでき、このような溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、ブチレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の有機溶媒を1種又は2種以上組み合わせて使用することができる。

また、この発明における非水電解質電池においては、上記のように負極に酸化チタンやチタン酸リチウムを用いると共に、非水電解質に上記のようなポリマー電解質を用いているため、通常の充電を行なう他に、太陽電池のように電圧が不安定で充電電圧が高くなる場合においても、ポリマー電解質等の分解が少なく、太陽電池を用いた場合でも十分な充電が行なえるようになる。

20

#### 図面の簡単な説明

第1図は、この発明の実施例及び比較例における非水電解質電池の構造を示した概略断面図である。

25 発明を実施するための最良の形態

この発明に係る非水電解質電池について、実施例を挙げて具体的に説明すると共に、この実施例における非水電解質電池の場合、高い充放電効率を得られるこ

とを比較例を挙げて明らかにする。なお、この発明における非水電解質電池は、下記の実施例に示したものに限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施できるものである。

(実施例 1)

- 5      この実施例 1 における非水電解質電池においては、下記のようにして作製した正極と負極とポリマー電解質とを用い、第 1 図に示すような厚み 1 mm で、直径 20 mm になった扁平なコイン型の非水電解質電池を作製した。

[正極の作製]

- 10      正極を作製するにあたっては、正極材料として  $\text{LiMnO}_2$  粉末を用い、この  $\text{LiMnO}_2$  粉末と、導電剤であるカーボンと、結着剤であるポリテトラフルオロエチレンとを 90 : 6 : 4 の重量比で混合して正極合剤を調整し、この正極合剤を加圧成形して円板状になった正極を作製した。

[負極の作製]

- 15      負極を作製するにあたっては、負極材料としてスピネル型チタン酸リチウム  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  粉末を用い、この  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  粉末と、導電剤である炭素粉末と、結着剤であるポリテトラフルオロエチレン粉末とを、90 : 6 : 4 の重量比で混合して負極合剤を調整し、その負極合剤を加圧成形して円板状になった負極を作製した。

*Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>  
intercalates / de-in  
Li*

[ポリマー電解質の作製]

- 20      ポリマー電解質を作製するにあたっては、ポリエチレンオキシド (PEO) を加熱して溶解させた液中に  $\text{LiPF}_6$  を 1 mol / l の割合で加え、これを固化させて、円板状になったポリマー電解質を作製した。

[電池の作製]

- 25      電池を作製するにあたっては、図 1 に示すように、上記のようにして作製した正極 1 を正極缶 3 に取り付け、一方、負極 2 を負極缶 4 に取り付け、上記の正極 1 と負極 2 との間に上記のポリマー電解質 5 を挟み込むようにし、上記の正極缶 3 と負極缶 4 とを絶縁パッキン 6 により電氣的に絶縁させて、コイン型になった

非水電解質電池を作製した。

(実施例 2)

この実施例 2 においては、下記の表 1 に示すように、負極における負極材料としてルチル型の酸化チタン  $\text{TiO}_2$  を用いるようにし、それ以外については、上

5 記の実施例 1 の場合と同様にして非水電解質電池を作製した。

(実施例 3)

この実施例 3 においては、下記の表 1 に示すように、負極における負極材料としてアナターゼ型の酸化チタン  $\text{TiO}_2$  を用いるようにし、それ以外については、上記実施例 1 と同様にして非水電解質電池を作製した。

10 (実施例 4)

この実施例 4 においては、下記の表 1 に示すように、正極における正極材料として  $\text{LiCoO}_2$  粉末を用いるようにし、それ以外については、上記の実施例 1 の場合と同様にして非水電解質電池を作製した。

(実施例 5)

15 この実施例 5 においては、正極を作製するにあたり、平均粒子径が  $30\text{ }\mu\text{m}$  以下の二酸化マンガンを水酸化リチウムとが  $80:20$  の重量比になるようにし、これらを乳鉢において混合した後、この混合物を空气中において  $375^\circ\text{C}$  の温度で 20 時間熱処理を行ない、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  を含有する二酸化マンガンを得た。

次に、このようにして得た  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  を含有する二酸化マンガンを正極材料に用い、上記の実施例 1 の場合と同様にして正極を作製した後、この正極に対して  $\text{Li}$  金属を対極とし、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの等体積混合溶媒に  $1\text{ mol/l}$  の割合で  $\text{LiPF}_6$  を含有させた電解液中において、 $2.2\text{ V (vs. Li/Li}^+)$  まで定電位放電を行なった。

そして、この実施例においては、上記のようにして定電位放電を行なった後の  
25 正極を用いる一方、下記の表 1 に示すように、負極材料に上記の実施例 1 と同じスピネル型チタン酸リチウム  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  を用い、上記の実施例 1 の場合と同様にして非水電解質電池を作製した。



## (実施例 6)

この実施例 6 においては、下記の表 1 に示すように、上記の実施例 5 の場合と同様に、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  を含有する二酸化マンガンを正極材料に用いて作製した正極を、上記のように  $2.2\text{ V (vs. Li/Li}^+)$  まで定電位放電させもの  
5 を用いる一方、負極材料に上記の実施例 2 と同じルチル型の酸化チタン  $\text{TiO}_2$  を用い、それ以外については、上記の実施例 1 の場合と同様にして非水電解質電池を作製した。

## (実施例 7)

この実施例 7 においても、下記の表 1 に示すように、上記の実施例 5 の場合と同様に、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  を含有する二酸化マンガンを正極材料に用いて作製した正極を、上記のように  $2.2\text{ V (vs. Li/Li}^+)$  まで定電位放電させもの  
10 を用いる一方、負極材料に上記の実施例 3 と同じアナターゼ型の酸化チタン  $\text{TiO}_2$  を用い、それ以外については、上記の実施例 1 の場合と同様にして非水電解質電池を作製した。

## 15 (実施例 8)

この実施例 8 においては、下記の表 1 に示すように、正極材料にスピネル型の  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  を用いて、上記の実施例 1 の場合と同様にして正極を作製した後、この正極に対して  $\text{Li}$  金属を対極とし、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの等体積混合溶媒に  $1\text{ mol/l}$  の割合で  $\text{LiPF}_6$  を含有させた電解液中において、 $2.2\text{ V (vs. Li/Li}^+)$  まで定電位放電を行なった。  
20

そして、この実施例においては、上記のようにして定電位放電を行なった後の正極を用い、それ以外については、上記の実施例 1 の場合と同様にして非水電解質電池を作製した。

## (比較例 1)

25 この比較例 1 においては、上記の実施例 1 の場合と同様にして正極と負極とを作製する一方、非水電解質として、上記のポリマー電解質に代えて、下記の表 1 に示すように、エチレンカーボネート (EC) と 1,2-ジメトキシエタント (D

ME) とを 1 : 1 の体積比で混合させた混合溶媒に  $\text{LiPF}_6$  を  $1\text{ mol/l}$  の割合で溶解させた非水電解液を用いるようにした。

- そして、上記の正極と負極との間にポリプロピレン製の微多孔膜からなるセパレータを設け、上記の非水電解液を注液させるようにし、それ以外は、上記の実  
5 施例 1 の場合と同様にして非水電解質電池を作製した。

(比較例 2)

この比較例 2 においては、下記の表 1 に示すように、負極における負極材料として黒鉛を用いるようにし、それ以外については、上記の実施例 1 の場合と同様にして非水電解質電池を作製した。

- 10 (比較例 3)

この比較例 3 においては、下記の表 1 に示すように、正極における正極材料として  $\text{LiCoO}_2$  粉末を用いると共に、負極における負極材料として黒鉛を用いるようにし、それ以外については、上記の実施例 1 の場合と同様にして非水電解質電池を作製した。

- 15 (比較例 4)

この比較例 4 においては、下記の表 1 に示すように、正極における正極材料として  $\text{LiCoO}_2$  粉末を用いると共に、負極における負極材料として二酸化マンガ  $\text{MnO}_2$  を用いるようにし、それ以外については、上記の実施例 1 の場合と同様にして非水電解質電池を作製した。

- 20 (比較例 5)

この比較例 5 においては、下記の表 1 に示すように、上記の実施例 5 の場合と同様に、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  を含有する二酸化マンガンを正極材料に用いて作製した正極を、上記のように 2.2 V (vs.  $\text{Li/Li}^+$ ) まで定電位放電させものを用いると共に、負極材料にスピネル型チタン酸リチウム  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  粉末  
25 を用いる一方、上記の比較例 1 と同様に、非水電解質に非水電解液を用いて非水電解質電池を作製した。

(比較例 6)

この比較例 6 においては、下記の表 1 に示すように、上記の実施例 5 の場合と同様に、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  を含有する二酸化マンガンを正極材料に用いて作製した正極を、上記のように 2.2 V (vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) まで定電位放電させものを用いる一方、負極材料に比較例 2 と同じ黒鉛を用い、それ以外については、上記の実施例 1 の場合と同様にして非水電解質電池を作製した。

次に、上記のようにして作製した実施例 1～8 及び比較例 1～6 の各非水電解質電池を、それぞれ屋外に設けた太陽電池から充電電流約  $1\text{ mA}/\text{cm}^2$  で 8 時間充電し、その後、放電電流  $1\text{ mA}/\text{cm}^2$  で各非水電解質電池における平均電池電圧よりも 0.3 V 低下するまで、すなわち、実施例 1～3, 5～8 及び比較例 1, 5 の各非水電解質電池においては 1.2 V まで、実施例 4 の非水電解質電池においては 1.8 V まで、比較例 2, 6 の非水電解質電池においては 2.7 V まで、比較例 3 の非水電解質電池においては 3.3 V まで、比較例 4 の非水電解質電池においては 0.3 V まで放電を行ない、それぞれ充電時の電気量と放電時の電気量とを求め、下記の式により充放電効率を求め、その結果を下記の表 1 に示した。

$$\text{充放電効率 (\%)} = (\text{放電時の電気量} \div \text{充電時の電気量}) \times 100$$

(表 1)

	正極材料	負極材料	電解質	充放電効率
5	実施例 1	$\text{LiMnO}_2$	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	ポリマー 98%
	実施例 2	$\text{LiMnO}_2$	rutile ルチル型 $\text{TiO}_2$	ポリマー 93%
	実施例 3	$\text{LiMnO}_2$	anatase アナターゼ型 $\text{TiO}_2$	ポリマー 91%
	実施例 4	$\text{LiCoO}_2$	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	ポリマー 97%
10	実施例 5	$\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 含有 $\text{MnO}_2$	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	ポリマー 98%
	実施例 6	$\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 含有 $\text{MnO}_2$	ルチル型 $\text{TiO}_2$	ポリマー 94%
	実施例 7	$\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 含有 $\text{MnO}_2$	アナターゼ型 $\text{TiO}_2$	ポリマー 92%
	実施例 8	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	ポリマー 96%
15	比較例 1	$\text{LiMnO}_2$	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	非水電解液 83%
	比較例 2	$\text{LiMnO}_2$	黒鉛 Graphite	有機電解液 ポリマー 83%
	比較例 3	$\text{LiCoO}_2$	黒鉛	ポリマー 81%
	比較例 4	$\text{LiCoO}_2$	$\text{MnO}_2$	ポリマー 85%
20	比較例 5	$\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 含有 $\text{MnO}_2$	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	非水電解液 84%
	比較例 6	$\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 含有 $\text{MnO}_2$	黒鉛 graphite	ポリマー 85%

この結果から明らかなように、負極における負極材料として酸化チタンやチタン酸リチウムを用いると共に、非水電解質としてポリマー電解質を使用した実施例 1～8 の各非水電解質電池は、ポリマー電解質を使用しなかった比較例 1, 5 の非水電解質電池や、負極における負極材料として酸化チタンやチタン酸リチウム以外の黒鉛や二酸化マンガンを用いた比較例 2～4, 6 の各非水電解質電池に

比べて充放電効率が遥かに向上していた。

なお、負極に黒鉛や二酸化マンガンをを用いた比較例 2～4, 6 の各非水電解質電池においては、非水電解質にポリマー電解質を用いた場合であっても、このポリマー電解質が黒鉛や二酸化マンガンにより還元されて充放電効率が低下したと

5 考えられる。

また、上記の実施例 1～8 の各非水電解質電池を比較した場合、その負極における負極材料にスピネル型チタン酸リチウム  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  を用いた場合に、充放電効率が特に高くなっており、また正極における正極材料に、 $\text{LiMnO}_2$  や  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  を含有する二酸化マンガンをを用いた場合にも充放電効率が高くな  
10 っており、負極材料にスピネル型チタン酸リチウム  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  を用いると共に、正極材料に  $\text{LiMnO}_2$  や  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  を含有する二酸化マンガンを使用した実施例 1, 5 の非水電解質電池において、特に充放電効率が高くなっていた。

また、上記の実施例 1～8 及び比較例 1～6 の各非水電解質電池について、上  
15 記の場合と同様に、太陽電池から充電電流約  $1\text{ mA/cm}^2$  で 8 時間充電し、その後、放電電流  $1\text{ mA/cm}^2$  で各非水電解質電池における平均電池電圧よりも  $0.3\text{ V}$  低下するまで、すなわち、実施例 1～3, 5～8 の各非水電解質電池においては  $1.2\text{ V}$  まで、実施例 4 の非水電解質電池においては  $1.8\text{ V}$  まで放電を行なって、各非水電解質電池における電池容量を求め、その結果を下記の表 2  
20 に示した。

(表 2)

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8
電池容量 (mAh)	9.1	7.8	7.5	8.5	10.2	9.2	8.7	9.1

この結果から明らかなように、同じ負極材料を使用した非水電解質電池を比較した場合、正極材料に  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  を含有する二酸化マンガンを使用した実施例 5～7 の非水電解質電池は、正極材料に  $\text{LiMnO}_2$  や  $\text{LiCoO}_2$  やスピネル型の  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  を用いた実施例 1～4, 8 の非水電解質電池に比べて、電池容量が高くなっていた。

#### 産業上の利用可能性

以上のように、この発明における非水電解質電池においては、負極における負極材料として酸化チタン又はチタン酸リチウムを用いるにあたり、非水電解質としてポリマー電解質を上記の負極と正極との間に設けるようにしたため、このポリマー電解質が従来の非水電解液のように酸化チタンやチタン酸リチウムの触媒作用により還元されて分解するということが少なく、充電電流の一部が使用されて充放電効率が低下するのが抑制され、充放電効率の高い非水電解質電池が得られるようになる。

また、この発明における非水電解質電池において、負極における負極材料にスピネル型チタン酸リチウムを用いたり、正極における正極材料にリチウム含有マンガン酸化物を用いるようにすると、さらに充放電効率の高い非水電解質電池が得られるようになる。

また、正極材料に用いるリチウム含有マンガン酸化物として、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  を含有する二酸化マンガンを使用すると、さらに電池容量の高い非水電解質電池が得られるようになる。

また、この発明における非水電解質電池においては、上記のように負極に酸化チタンやチタン酸リチウムを用いると共に、非水電解質にポリマー電解質を用いたため、太陽電池のように電圧が不安定で充電電圧が高くなる場合においても、ポリマー電解質等の分解が少なく、太陽電池を用いた場合でも十分な充電が行なえるようになる。

## 請求の範囲

1. 負極における負極材料に酸化チタン又はチタン酸リチウムを用いた非水電解質電池において、上記の負極と正極との間にポリマー電解質を設けたことを特徴とする非水電解質電池。
- 5 2. 請求の範囲第1項に記載した非水電解質電池において、上記の負極における負極材料にスピネル型チタン酸リチウムを用いたことを特徴とする非水電解質電池。
3. 請求の範囲第1項に記載した非水電解質電池において、上記の正極における正極材料にリチウム含有マンガン酸化物を用いたことを特徴とする非水電解質電池。
- 10 4. 請求の範囲第3項に記載した非水電解質電池において、上記の正極における正極材料に  $\text{LiMnO}_2$  を用いたことを特徴とする非水電解質電池。
5. 請求の範囲第3項に記載した非水電解質電池において、上記の正極における正極材料に  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  を含有する二酸化マンガンを用いたことを特徴とする非水電解質電池。
- 15 6. 請求の範囲第3項に記載した非水電解質電池において、上記の  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  を含有する二酸化マンガンとして、二酸化マンガンとリチウム塩との混合物を  $300^\circ\text{C} \sim 430^\circ\text{C}$  で熱処理して得られたものを用いたことを特徴とする非水電解質電池。
- 20 7. 請求の範囲第6項に記載した非水電解質電池において、上記のリチウム塩が水酸化リチウム、硝酸リチウム、リン酸リチウム、炭酸リチウム、酢酸リチウムから選択されることを特徴とする非水電解質電池。
8. 負極における負極材料に酸化チタン又はチタン酸リチウムを用い、この負極と正極との間にポリマー電解質を設けた非水電解質電池を太陽電池により充電をさせることを特徴とする非水電解質電池の充電方法。
- 25 9. 請求の範囲第8項に記載した非水電解質電池の充電方法において、上記の非水電解質電池の負極における負極材料にスピネル型チタン酸リチウムを用いたこ

とを特徴とする非水電解質電池の充電方法。

10. 請求の範囲第8項に記載した非水電解質電池の充電方法において、上記の非水電解質電池の正極における正極材料にリチウム含有マンガン酸化物を用いたことを特徴とする非水電解質電池の充電方法。

5 11. 請求の範囲第8項に記載した非水電解質電池の充電方法において、上記の非水電解質電池の正極における正極材料に  $\text{LiMnO}_2$  を用いたことを特徴とする非水電解質電池の充電方法。

12. 請求の範囲第8項に記載した非水電解質電池の充電方法において、上記の非水電解質電池の正極における正極材料に  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  を含有する二酸化マンガンを用いたことを特徴とする非水電解質電池の充電方法。

10



## 補正書の請求の範囲

[1998年7月28日(28.07.98)国際事務局受理:出願当初の請求の範囲1-12は補正された請求の範囲1-10に置き換えられた。(2頁)]

1. 負極における負極材料にスピネル型チタン酸リチウムを用い、正極における正極材料に $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ を含有する二酸化マンガンを用い、上記の負極と正極との間にポリマー電解質を設けたことを特徴とする非水電解質電池。
2. 請求の範囲第1項に記載した非水電解質電池において、放電時の平均電池電圧が1.5V級であることを特徴とする非水電解質電池。
3. 請求の範囲第1項に記載した非水電解質電池において、正極材料に用いる上記の $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ を含有する二酸化マンガンとして、二酸化マンガンとリチウム塩との混合物を $300^\circ\text{C}\sim 430^\circ\text{C}$ で熱処理して得られたものを用いたことを特徴とする非水電解質電池。
4. 請求の範囲第3項に記載した非水電解質電池において、上記のリチウム塩が水酸化リチウム、硝酸リチウム、リン酸リチウム、炭酸リチウム、酢酸リチウムから選択されることを特徴とする非水電解質電池。
5. 負極における負極材料にスピネル型チタン酸リチウムを用い、正極における正極材料に $\text{LiMnO}_2$ を用い、上記の負極と正極との間にポリマー電解質を設けたことを特徴とする非水電解質電池。
6. 請求の範囲第5項に記載した非水電解質電池において、放電時の平均電池電圧が1.5V級であることを特徴とする非水電解質電池。
7. 負極における負極材料にスピネル型チタン酸リチウムを用い、正極における正極材料に $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ を含有する二酸化マンガンを用い、上記の負極と正極との間にポリマー電解質を設けた非水電解質電池を、太陽電池によって充電させることを特徴とする非水電解質電池の充電方法。
8. 請求の範囲第7項に記載した非水電解質電池の充電方法において、上記の非水電解質電池における正極材料に用いる $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ を含有する二酸化マンガンとして、二酸化マンガンとリチウム塩との混合物を $300^\circ\text{C}\sim 430^\circ\text{C}$ で熱処理して得られたものを用いたことを特徴とする非水電解質電池の充電方法。
9. 請求の範囲第8項に記載した非水電解質電池の充電方法において、上記の上

記のリチウム塩が水酸化リチウム、硝酸リチウム、リン酸リチウム、炭酸リチウム、酢酸リチウムから選択されることを特徴とする非水電解質電池の充電方法。

10. 負極における負極材料にスピネル型チタン酸リチウムを用い、正極における正極材料に  $\text{LiMnO}_2$  を用い、上記の負極と正極との間にポリマー電解質を設けた非水電解質電池を、太陽電池によって充電させることを特徴とする非水電解質電池の充電方法。

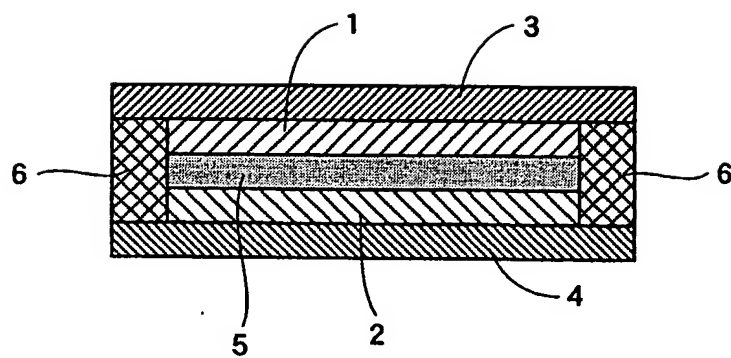
## 条約19条に基づく説明書

請求の範囲第1項は、負極材料にスピネル型チタン酸リチウムを、正極材料に  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$  を含有する二酸化マンガンを用いることを、請求の範囲第5項は、負極材料にスピネル型チタン酸リチウムを、正極材料に  $\text{LiMnO}_2$  を用いることを明確にした。

請求の範囲第1項に対応する実施例5の非水電解質電池及び請求の範囲第5項に対応する実施例1の非水電解質電池は、明細書中において充放電効率及び電池容量を求める部分に記載されているように、電池電圧が0.3V低下する1.2Vまで放電を行うものであり、放電時の平均電池電圧は1.5V級になっている。請求の範囲第2項及び第6項においては、この放電時の平均電池電圧の点を明確にした。

1 / 1

第 1 図



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/00923

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>6</sup> H01M10/40, H01M4/58, H02M4/42, H01M4/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>6</sup> H01M10/40, H01M4/58, H02M4/42, H01M4/02, H01M10/44

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1998 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1998

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP, 9-22734, A (Toshiba Battery Co., Ltd.), January 21, 1997 (21. 01. 97), Claims 1 to 3 ; column 3, line 31 to column 5, line 7 ; column 6, lines 14 to 39 (Family: none)	1-7 8-12
X Y	JP, 7-122298, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), May 12, 1995 (12. 05. 95), Claims 1, 9 ; column 7, line 41 to column 8, line 38 ; column 10, line 13 to column 11, line 32 ; column 15, lines 29 to 49 (Family: none)	1-4 5-12
X Y	JP, 7-500220, A (United Kingdom Atomic Energy Authority), January 5, 1995 (05. 01. 95), Claim 7 ; page 2, upper right column, line 21 to lower left column, line 9 & WO, 93/8612, A1 & AU, 9226481, A & GB, 2274195, A & EP, 608278, A1 & US, 5464708, A	1-3 4-7, 8-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
June 2, 1998 (02. 06. 98)

Date of mailing of the international search report  
June 16, 1998 (16. 06. 98)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/00923

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 7-235291, A (Yugen Kaisha Haibaru), September 5, 1995 (05. 09. 95), Claims 1 to 4 ; column 2, line 44 to column 3, line 8 ; Example 3 (Family: none)	1-12
Y	JP, 2-44660, A (Otsuka Chemical Co., Ltd.), February 14, 1990 (14. 02. 90), Claims 5, 6 ; page 2, lower right column, line 9 to page 3, lower right column, line 3 (Family: none)	8-12
Y	JP, 2-121276, A (Brother Industries, Ltd.), May 9, 1990 (09. 05. 90), Page 2, upper left column, line 15 to upper right column, line 18 (Family: none)	8-12

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 98/00923

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>8</sup> H 01 M 10/40, H 01 M 4/58, H 02 M 4/42, H 01 M 4/02

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>8</sup> H 01 M 10/40, H 01 M 4/58, H 02 M 4/42, H 01 M 4/02, H 01 M 10/44

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-1998年
日本国登録実用新案公報	1994-1998年
日本国実用新案登録公報	1996-1998年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P, 9-22734, A (東芝電池株式会社), 21. 1月. 1997 (21. 01. 97), 請求項1-3, 第3欄第31行-第5欄第7行, 第6欄第14-39行 (ファミリーなし)	1-7 8-12
X Y	J P, 7-122298, A (富士写真フィルム株式会社), 12. 5月. 1995 (12. 05. 95), 請求項1, 9, 第7欄第41行-第8欄第38行, 第10欄第13行-第11欄第32行, 第15欄第29-49行 (ファミリーなし)	1-4 5-12
X Y	J P, 7-500220, A (ユナイテッド キングダム アトミック エナディ オーソリティ), 5. 1月. 1995 (05. 01. 95), 請求項7, 第2頁右上欄第21行-左下欄第9行	1-3 4-7, 8 -12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02. 06. 98

国際調査報告の発送日

16.06.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

天野 斉

4 K

9151

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	& WO, 93/8612, A1 & AU, 9226481, A & GB, 2274195, A & EP, 608278, A1 & US, 5464708, A	
A	JP, 7-235291, A (有限会社ハイバル), 5. 9月. 1 995 (05. 09. 95), 請求項1-4, 第2欄第44行-第 3欄第8行, 実施例3 (ファミリーなし)	1-12
Y	JP, 2-44660, A (大塚化学株式会社), 14. 2月. 1 990 (14. 02. 90), 請求項5, 6, 第2頁右下欄第9行 -第3頁右下欄第3行 (ファミリーなし)	8-12
Y	JP, 2-121276, A (ブラザー工業株式会社), 9. 5月 . 1990 (09. 05. 90), 第2頁左上欄第15行-右上欄 第18行 (ファミリーなし)	8-12